

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-241107

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl.

B22F 9/00

B22F 9/24

(21)Application number : 10-319904

(71)Applicant : SATO SHIZUKO

(22)Date of filing : 23.10.1998

(72)Inventor : SATO SHIZUKO

(30)Priority

Priority number : 09308089

Priority date : 23.10.1997

Priority country : JP

(54) METALLIC SUPERFINE PARTICLE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide metallic superfine particles a combined metallic superfine particles, which are capable of being applied for various field of research and industry and are pure, uniformly sized and powdery, and inorganic and high molecular materials having the metallic superfine particles and the combined metallic superfine particles present in the inside and on the surface.

SOLUTION: The metallic superfine particles and the combined superfine particles are obtained by allowing at least one or more kinds of transition metal ions to react with an organic compound having an ethylene group and/or acetylene group such as an acetylene glycol based nonionic surfactant in solution (a solvent is water and an organic compound) or in an inorganic and a high molecular matrix and on the surface of them. The acetylene glycol based nonionic surfactant is desirably a,a'-[2,4,7,9-tetramethyl-5-undecene-4,7-diyl]bis[ω-hydroxy-polyoxyethylene].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The process of the ultra-fine particle characterized by making at least one kind or two kinds or more of transition-metals ion, and the nonionic surfactant which has ethylene and/or an acetylenic group react in a solution (for a solvent to be water and an organic compound).

[Claim 2] The process of the ultra-fine particle according to claim 1 obtained by performing a reaction on this matrix front face in a matrix.

[Claim 3] The process of the ultra-fine particle according to claim 2 which is the giant-molecule matrix produced considering what was chosen from the group which a matrix becomes from polyethylene, polypropylene, polystyrene, a polycarbonate, polyester, a polyamide, polyimide, poly vinyl alcohol, polyvinyl chloride, a fluororesin, a cellulose system giant molecule, a polyvinylidene chloride, aromatic polyamide, aromatic polyimide, ion exchange resin (Nafion etc.), the alginate of naturally-occurring polymers, hyaluronate, an agar, and gelatin as a raw material.

[Claim 4] The process of the ultra-fine particle according to claim 2 which is the inorganic matrix produced considering what was chosen from the group which a matrix becomes from a silica (quartz), new glass, glass, a porous glass bead, the ceramics, a zeolite, a semi-conductor, earthenware, and clay as a raw material.

[Claim 5] Transition-metals ion A scandium group element (Sc, Y, La Ac), A titanium group element (Ti, Zr, Hf), a vanadium group element (V, Nb, Ta), A chromium group element (Cr, Mo, W), a manganese group element (Mn, Tc, Re), The process of the ultra-fine particle according to claim 1 chosen from the group which consists of iron family elements (Fe, Ru, Os), a cobalt group element (Co, Rh, Ir), a nickel group element (nickel, Pd, Pt), and copper family elements (Cu, Ag, Au).

[Claim 6] The process of the ultra-fine particle according to claim 1 whose nonionic surfactant is an acetylene glycol system nonionic surfactant.

[Claim 7] The process of the ultra-fine particle according to claim 6 whose acetylene glycol system nonionic surfactant is an alpha and alpha'-[2.4.7.9-tetramethyl-5-undecene-4.7-deal] screw [an omega-hide ROKISHI-polyoxyethylene].

[Claim 8] The ultra-fine particle obtained by making at least one kind or two kinds or more of transition-metals ion, and the nonionic surfactant which has ethylene and/or an acetylenic group react in a solution (for a solvent to be water and an organic compound).

[Claim 9] The ultra-fine particle according to claim 8 obtained by performing a reaction on this matrix front face in a matrix.

[Claim 10] The ultra-fine particle according to claim 9 which is the giant-molecule matrix produced considering what was chosen from the group which a matrix becomes from polyethylene, polypropylene, polystyrene, a polycarbonate, polyester, a polyamide, polyimide, poly vinyl alcohol, polyvinyl chloride, a fluororesin, a cellulose system giant molecule, a polyvinylidene chloride, aromatic polyamide, aromatic polyimide, ion exchange resin (Nafion etc.), the alginate of naturally-occurring polymers, hyaluronate, an agar, and gelatin as a raw material.

[Claim 11] The ultra-fine particle according to claim 9 which is the inorganic matrix produced considering what was chosen from the group which a matrix becomes from a silica (quartz), new glass, glass, a porous glass bead, the ceramics, a zeolite, a semi-conductor, earthenware, and

clay as a raw material.

[Claim 12] Transition-metals ion A scandium group element (Sc, Y, La Ac), A titanium group element (Ti, Zr, Hf), a vanadium group element (V, Nb, Ta), A chromium group element (Cr, Mo, W), a manganese group element (Mn, Tc, Re), The ultra-fine particle according to claim 8 chosen from the group which consists of iron family elements (Fe, Ru, Os), a cobalt group element (Co, Rh, Ir), a nickel group element (nickel, Pd, Pt), and copper family elements (Cu, Ag, Au).

[Claim 13] The ultra-fine particle according to claim 8 whose nonionic surfactant is an acetylene glycol system nonionic surfactant.

[Claim 14] The ultra-fine particle according to claim 13 whose acetylene glycol system nonionic surfactant is an alpha and alpha'-[2.4.7.9-tetramethyl-5-undecene-4.7-deal] screw [an omega-hide ROKISHI-polyoxyethylene].

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the process of the ultra-fine particle in which application by various technical fields is possible, and this ultra-fine particle.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since we show the unique physical phenomenon which is not experienced daily according to the increment in surface area, or the quantum effectiveness, the ultrafine particle of nano meter size with the very small particle of each attracts attention very much as one of the new materials. Since especially the metal which consists of the aggregate of a transition-metals atom or a transition-metals oxide molecule or a metallic-oxide ultrafine particle has a property as metals, such as electrical conductivity and thermal conductivity, and also has the nonlinearity of light, the catalyst effectiveness, disinfection, a germicidal action, etc., it is widely applied to an electronic ingredient, an optical material, the ceramics (ceramic industry), a catalyst, medicine, the food field, etc. Moreover, two or more kinds It consists of the aggregate of a transition-metals atom or a transition-metals oxide molecule, and while the compound metal or compound metallic-oxide ultrafine particle which builds an alloy not only emphasizes and shows the property of each ultra-fine particle, but produces a completely new physical phenomenon, providing the electrical and electric equipment, the MAG, and optical relation with a very minute device is expected.

[0003] Considering the application to various technical fields, such as electronic industry, the chemical industry, a ceramic industry, medicine, and the food field, in an ultra-fine particle, to be the ultra-fine particle of the purity which does not almost have an impurity, and the particle size of homogeneity is demanded.

[0004] A conventional ultra-fine particle or a conventional compound metallic-oxide ultrafine particle (it consists of the aggregate of two or more kinds of transition-metals atoms, or a transition-metals oxide molecule) The compound metal which builds an alloy, or a compound metallic-oxide ultrafine particle (on these specifications) as the process which bundles these up and is called an "ultra-fine particle" -- (1) The approach of grinding a solid-state-like metal or a metallic oxide physically, and (2) There are the two approaches of approach ** made to condense after oxidizing in the metallic-oxide molecule after returning a metal ion to a metal atom.

[0005] (1) needs immense costs using large-scale and special equipment. Although the thing in the condition that the ultra-fine particle and the compound ultra-fine particle distributed underwater (usually called "metal colloid") is obtained, (2) In order to maintain metal colloid to long duration stability underwater, without making condensation and a precipitate phenomenon cause The medium of that concentration of an ultra-fine particle must be rarefied and suitable protective agents, such as protein and a macromolecule, must be added in a solution and metal colloid is water. Since matter, such as protein and a macromolecule, is added, concentration and disintegration of the metal colloidal solution have troubles, such as being very difficultly next to impossible. Furthermore, when manufacturing a compound ultra-fine particle among ultra-fine particles, it is almost impossible for it to be gradual, to be necessary to heat on the way, and to

be easy to produce condensation and precipitate at a conventional method, etc.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, this invention makes it a technical problem to offer the ultra-fine particle of the shape of powder of pure and uniform magnitude in which the application to various industrial fields, such as electronic industry, the chemical industry, a ceramic industry, medicine, and the food field, is possible.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may solve the above-mentioned technical problem, as a result of inquiring wholeheartedly, in an organic solvent If transition-metals ion and the nonionic surfactant which has ethylene or an acetylenic group are made to react After transition-metals ion and a nonionic surfactant reacting and forming a complex, it returns or oxidizes, and becomes a metal atom or a metallic-oxide molecule, these meet, and an ultra-fine particle is formed, Moreover, by making the reaction of transition-metals ion and a nonionic surfactant perform in a matrix It is possible in an ultra-fine particle homogeneity or to make it deviate and to make it distribute in a matrix, or from the various transition-metals ion which lives together forming a nonionic surfactant and a complex on the front face of a matrix in a solution and a matrix A header and this invention were completed for it being possible to make the compound ultra-fine particle which shows the structure where
) various metal atoms are intermingled, and the structure of the shape of a layer which was order form.

[0008] This invention namely, in (1) solution (a solvent is water and an organic compound) The process of the ultra-fine particle characterized by making at least one kind or two kinds or more of transition-metals ion, and the nonionic surfactant which has ethylene and/or an acetylenic group react, (2) The process of the ultra-fine particle of (1) obtained by performing a reaction on this matrix front face in a matrix, (3) A matrix Polyethylene, polypropylene, polystyrene, A polycarbonate, polyester, a polyamide, polyimide, poly vinyl alcohol, Polyvinyl chloride, a fluororesin, a cellulose system giant molecule, a polyvinylidene chloride, Aromatic polyamide, aromatic polyimide, ion exchange resin (Nafion), The alginate of naturally-occurring polymers, hyaluronate, an agar, and the process of the ultra-fine particle of (2) which is the macromolecule matrix produced considering what was chosen from the group which consists of gelatin as a raw material, (4) A matrix A silica (quartz), new glass, glass, a porous glass bead, The process of the ultra-fine particle of (2) which is the inorganic matrix produced considering what was chosen from the group which consists of the ceramics, a zeolite, a semi-conductor, earthenware, and clay as a raw material, (5) Transition-metals ion Scandium group element (Sc, Y, La Ac), A titanium group element (Ti, Zr, Hf), a vanadium group element (V, Nb, Ta), A chromium group
) element (Cr, Mo, W), a manganese group element (Mn, Tc, Re), Iron family elements (Fe, Ru, Os), a cobalt group element (Co, Rh, Ir), The process of the ultra-fine particle of (1) chosen from the group which consists of a nickel group element (nickel, Pd, Pt) and copper family elements (Cu, Ag, Au), (6) The process of the ultra-fine particle of (1) whose a nonionic surfactant is an acetylene glycol system nonionic surfactant, (7) The process of the ultra-fine particle of (6) whose an acetylene glycol system nonionic surfactant is an alpha and alpha'-[2.4.7.9-tetramethyl-5-undecene-4.7-deal] screw [an omega-hide ROKISHI-polyoxyethylene], (8) In a solution (a solvent is water and an organic compound), at least one kind or two kinds or more of transition-metals ion, The ultra-fine particle obtained by making the nonionic surfactant which has ethylene and/or an acetylenic group react, (9) The ultra-fine particle of (8) obtained by performing a reaction on this matrix front face in a matrix, (10) A matrix Polyethylene, polypropylene, polystyrene, A polycarbonate, polyester, a polyamide, polyimide, poly vinyl alcohol, Polyvinyl chloride, a fluororesin, a cellulose system giant molecule, a polyvinylidene chloride, Aromatic polyamide, aromatic polyimide, ion exchange resin (Nafion), The alginate of naturally-occurring polymers, hyaluronate, an agar, and the ultra-fine particle of (9) which is the macromolecule matrix produced considering what was chosen from the group which consists of gelatin as a raw material, (11) A matrix A silica (quartz), new glass, glass, a porous glass bead, The ultra-fine particle of (9) which is the inorganic matrix produced considering what was chosen from the group which consists of the ceramics, a zeolite, a semi-conductor, earthenware, and

clay as a raw material, (12) Transition-metals ion Scandium group element (Sc, Y, La Ac), A titanium group element (Ti, Zr, Hf), a vanadium group element (V, Nb, Ta), A chromium group element (Cr, Mo, W), a manganese group element (Mn, Tc, Re), Iron family elements (Fe, Ru, Os), a cobalt group element (Co, Rh, Ir), The ultra-fine particle of (8) chosen from the group which consists of a nickel group element (nickel, Pd, Pt) and copper family elements (Cu, Ag, Au), (13) The ultra-fine particle of (8) whose a nonionic surfactant is an acetylene glycol system nonionic surfactant, (14) An acetylene glycol system nonionic surfactant is related with the ultra-fine particle of (13) which is an alpha and alpha'-[2.4.7.9-tetramethyl-5-undecene-4.7-deal] screw [an omega-hide ROKISHI-polyoxyethylene].

[0009]

[Embodiment of the Invention] Since the factor of ultra-fine particle formation is transition-metals ion, ethylene, or complexing by the reaction with an acetylenic group, even when two or more kinds of transition-metals ion which forms a complex lives together, the compound ultra-fine particle in which a metal ion is returned to a metal atom, consequently various metal atoms are intermingled, and the compound ultra-fine particle which shows the structure of the shape of a layer which was order are formed.

[0010] The concentration of the nonionic surfactant containing ethylene or an acetylenic group From being 30 or more times compared with the concentration of transition-metals ion, and the oxyethylene chain existing around an ultra-fine particle as a protective agent which prevents condensation of an ultrafine particle If the second transition-metals ion is added after the first ultra-fine particle is formed on the interior and the front face of the inside of a solution, or a macromolecule matrix, the second ultra-fine particle is not only newly made, but the layer of the second metal atom will be formed in the front face of the first ultra-fine particle. One by one, if the third and fourth transition-metals ion is added, the layer of the third and fourth metal atom will be formed, and the compound ultra-fine particle which has the layer structure is formed.

[0011] In formation of an ultra-fine particle when transition element ion and the nonionic surfactant containing ethylene or an acetylenic group live together in a solution (a solvent is water and an organic compound), ethylene and an acetylenic group have played the important role. Especially the acetylene glycol system nonionic surfactant that has both an acetylenic group and an oxyethylene chain in intramolecular is very useful in the point that an ultra-fine particle can be formed of fewer components. As for an ultra-fine particle being formed and the number of components saying [2 (two components of a metal ion and a surfactant)], the medium enabled manufacture of the ultra-fine particle of the shape of an ultra-fine particle also with a thick organic solvent, and powder considered to be impossible on problems -- it is further hard to carry out disintegration -- until now.

[0012] Also on its front face in various matrices, the ultra-fine particle was formed and that an ultra-fine particle is made from the two above-mentioned component enabled manufacture of a powder-like ultra-fine particle also by the process using a matrix. That is, in 1 polymeric materials, a macromolecule matrix is made and fabricated, after adding beforehand the ultra-fine particle produced by the approach of this invention. In this case, the amount of the ultra-fine particle in a macromolecule matrix is adjusted with an addition. The ultra-fine particle is distributed to homogeneity in a macromolecule matrix. 2) Moreover, an ultra-fine particle can also be made to form in the macromolecule matrix produced beforehand. Formation temperature, concentration, the magnitude of the mesh of a matrix, etc. control the particle size of an ultra-fine particle. In this case, it is possible to change distribution of the ultra-fine particle in the inside of a macromolecule matrix, and this is also one of the main descriptions of this invention. After producing the macromolecule matrix which the ultra-fine particle distributed by two approaches above, if a macromolecule is removed, a powder-like ultra-fine particle will be obtained.

[0013] The ultra-fine particle formed in already fabricated minerals, such as a silica and glass, or a poly membrane stops into the film as it is, and does not come out from the film by washing, desiccation, etc. However, when minerals and the poly membrane which the ultra-fine particle is distributing in electric field are left, the distributed condition of the ultra-fine particle in the inside of the film is influenced in the magnitude and the direction of electric field. This is

considered with since the ultra-fine particle has a charge. Since the counter ion of the transition-metals ion of a raw material exists in the perimeter of the transition-metals atom aggregate, the charge of an ultra-fine particle is the same as the charge of a counter ion, and the value can be quantified by electrokinetic-potential measurement of an ultra-fine particle. Therefore, ionic conduction of the ultra-fine particle is carried out by electric field into inorganic or a poly membrane, and distribution of the ultra-fine particle in the inside of the film is controlled, and becomes applicable to a paper battery, a capacitor, etc. which were lightweight-ized.

[0014] All transition-metals elements are targetted for the transition-metals ion used for this invention. Namely, a scandium group element (Sc, Y, La, Ac), a titanium group element (Ti, Zr, Hf), A vanadium group element (V, Nb, Ta), a chromium group element (Cr, Mo, W), A manganese group element (Mn, Tc, Re), iron family elements (Fe, Ru, Os), a cobalt group element (Co, Rh, Ir), a nickel group element (nickel, Pd, Pt), and copper family elements (Cu, Ag, Au) are included by this invention.

[0015] As a nonionic surfactant containing ethylene and/or an acetylenic group, since the acetylene glycol system nonionic surfactant it has a nonionic surfactant and an acetylenic group and two oxyethylene chains in intramolecular acts as the reducing agent or oxidizer of transition-metals ion and has the operation as a protective agent of the metal colloid generated, it is very useful to this invention. For example, especially the alpha and alpha'-[2.4.7.9-tetramethyl-5-undecene-4.7-deal] screw [an omega-hide ROKISHI-polyoxyethylene] is suitable for this invention.

[0016] What offers the location where transition-metals ion and the organic compound molecule containing ethylene or an acetylenic group meet as a matrix of ultra-fine particle formation is chosen. Therefore, inorganic [to which transition-metals ion and the organic compound molecule containing ethylene or an acetylenic group can move the inside of a mesh freely], or a macromolecule matrix can be used.

[0017] As a macromolecule matrix, a quartz, the very thin film which exists on glass or a silicon substrate surface, a thin film (film), liquid membrane (gel film), the film, gel, fiber, a hollow fiber, yarn, cloth, a nonwoven fabric, paper, etc. are mentioned. The ingredient is polyethylene, polypropylene, polystyrene, a polycarbonate, polyester, a polyamide, polyimide, poly vinyl alcohol, polyvinyl chloride, a fluororesin, a cellulose system giant molecule, a polyvinylidene chloride, aromatic polyamide, aromatic polyimide, ion exchange resin (Nafion etc.), the alginate of naturally-occurring polymers, hyaluronate, an agar, gelatin, etc.

[0018] There are a silica (quartz), new glass, glass, a porous glass bead, the ceramics, a zeolite, a semi-conductor, earthenware, clay, etc. as an inorganic matrix. In both of the back before producing a matrix, an ultra-fine particle can be distributed in a matrix like the case of macromolecule matrix.

[0019] Thus, it distributes to homogeneity in an ingredient, without [when the ultra-fine particle of the shape of manufactured powder is added into an ingredient, without the ultra-fine particle of nano meter size changes a condition, or] condensing and precipitating. Therefore, the disintegration of an ultra-fine particle made the class of ingredient which can apply an ultra-fine particle increase. That is, the application range of technical fields, such as the optoelectronics industry in an electrical machinery and apparatus, an electron, and semiconductor industry, a catalyst, a ceramic industry, medicine, and food, was made to expand as a new metal and a new metallic-oxide paste, a semiconductor material, a living thing, or a chemical sensor. Moreover, it is applicable to many organic synthesis reactions as a new catalyst from catalytic activity having become high by ultrafine particle-ization and it having become possible not to choose an environment by disintegration and to contribute to two or more kinds of catalytic reaction by compound-ization at coincidence.

[0020] The quartz glass which distributed the golden ultrafine particle inside is capturing the spotlight very much as a device of an optical switch in recent years. This can be said also to ultra-fine particles other than gold, and will be expected as a non-linear optical material from now on.

[0021] As for the compound ultra-fine particle in which two or more kinds of ultra-fine particles

form the layer structure by the concentric circle by using an ultra-fine particle as a nucleus, the matrix to which an ultra-fine particle builds the layer structure with its front face as the very small electrode, semi-conductor, and chemical sensor of nano meter size is also expected as a slightly big electrode or a semi-conductor.

[0022] Disinfection of silver and titanium oxide and a germicidal action are reinforced by the increment in surface area which accompanies ultrafine particle-ization. Furthermore, since the action mechanisms of silver and titanium oxide differ, it is expected that silver and a titanium oxide compound ultra-fine particle will show large disinfection of width of face and a germicidal action more. Since the ultrafine particles of silver and titanium oxide are a light yellowish brown color and colorlessness, respectively, even if it adds to a macromolecule sheet, a sheet, a towel, clothes, a disposable diaper, etc., they do not have sense of incongruity, and can be applied to medical sites, such as a hospital. Moreover, the ultrafine particle of silver and titanium oxide is little, and since disinfection and a germicidal action are demonstrated, they can be exchanged freely, without worrying about the thing of a price. Therefore, a bed sore and prevention of a hospital infection (MRSA) are expected, without polluting an environment. Moreover, since there is little toxicity over the body, it can add to the suture of an operation.

[0023] If hygienic goods, such as a disposable diaper, think not only of a medical site but of future elderly-people society, generally it will be needed and big need will be expected. That is, silver and a titanium oxide ultrafine particle are added to a disposable diaper, or the powder into which silver and titanium oxide ultrafine particle powder were put becomes very effective.

[0024] Moreover, disinfection of silver and titanium oxide and a germicidal action are effective also in food preservation. If a fish, vegetables, etc. are saved on silver or the ultrafine particle of titanium oxide and silver, and the lap that doped the titanium oxide compound ultra-fine particle, those freshness can be maintained for a long time.

[0025] In the field of medical, the golden ultrafine particle is used as a marker of an antigen-antibody reaction. Generally the wine red color of a golden ultrafine particle is marketed as a marker of good rareness and pregnancy test medicine. Moreover, since dyeing processing is not needed but a location can be pinpointed in electron microscope observation in immunohistochemistry, a golden ultrafine particle is a very effective probe. In this way, the use as a marker of such an antigen-antibody reaction is applicable to other ultra-fine particles other than gold.

[0026] In the field of the Raman spectroscopy, silver colloid is capturing the spotlight as a probe of surface-enhanced-Raman-scattering measurement. According to this surface-enhanced-Raman-scattering phenomenon related to silver surface plasmon, since Raman-scattering reinforcement reinforces 10,000 or more times, identification of the functional group which exists in the sample solution at a minute amount is made easy. Other ultra-fine particles, such as gold which produces a surface plasmon phenomenon, and copper, serve as a leading probe of surface-enhanced-Raman-scattering measurement.

[0027] Recently, in the field of immunochemistry and a biochemistry, intermolecular interactions, such as an antigen-antibody reaction and DNA-DNA, are briskly studied using the surface plasmon resonating method. This is based on the golden surface plasmon phenomenon. Now, as a golden front face, although film-like gold (gold foil) is used, a golden ultrafine particle front face also produces a surface plasmon phenomenon, and other ultra-fine particle front faces, such as silver and copper, produce a surface plasmon phenomenon. When developing this surface plasmon resonating method further in the future, an ultra-fine particle is ***** with possibility of becoming a leading probe.

[0028] Recently, the very high compatibility of a golden front face and a thiol ($-SH$) is in the limelight. That is, the molecule embellished with the thiol is visualized by interacting with a golden ultrafine particle front face. The behavior of the molecule which combined the molecule which stuck to the golden ultrafine particle front face, or the golden ultrafine particle can be observed under an optical microscope or a confocal laser scanning microscope, and can be quantitatively evaluated from spectroscopy-measurement. Here, since a golden surface plasmon phenomenon involves, a small molecule can also be observed or the reinforcement of optical density can be measured. Moreover, since it does not involve but a big molecule like DNA is also applicable, the

relation between an antigen and an antibody has the advantage which can apply widely not only the field of physics, chemistry, and spectroscopy but fields, such as biology, immunochemistry, and genetics. Furthermore, it has possibility that not only a golden ultrafine particle but ultra-fine particles, such as silver and copper, will become the leading probe of these researches in the future.

[0029] With the property of an ultra-fine particle maintained, the polymer gel and the gel film which distributed the ultra-fine particle inside can change magnitude and a form freely, and have the description which does not choose the location to be used. It is [a contact lens with a color, or whenever] applicable to with sunglasses etc.

[0030] The WAINN red color of a golden ultrafine particle and the yellowish brown color of a silver ultrafine particle have charmed people with those peculiar gloss. By disintegration, staining of the tableware used in everyday life, clothes, accessories, sunglasses, the glass of a vehicle, a car body, etc. becomes very easy.

[0031] The photocatalysis of the semi-conductor ultrafine particle which makes a titanium dioxide representation attracts attention as a leading technique of the environmental defecating method. The photocatalysis will be accelerated if a titanium dioxide is ****(ed) to a metal. Therefore, when the ultrafine particle of a titanium dioxide and other ultra-fine particles live together, a photocatalysis is accelerated and it is thought that it is useful to environmental defecation. Moreover, the hydroxy radical which is one of the active oxygen occurs in the photoreaction of a titanium dioxide, and the optical therapy of effective cancer is expected from the murder operation over a cancer cell being discovered.

[0032] Compatibility of silver is very high to an oxygen molecule. Therefore, as for inorganic and the macromolecule thin film which distributed the silver ultrafine particle, the application as gas sensors, such as oxygen, is expected.

[0033]

[Example] To the following Although the example of this invention is indicated, this invention is not restricted to these examples.

[0034] [Example 1] silver perchlorate toluene solution () [0.1-20] mmol/kg, alpha which is 2ml and an acetylene glycol system nonionic surfactant, and an alpha'-[2.4.7.9-tetramethyl-5-undecene-4.7-deal] screw [an omega-hide ROKISHI-polyoxyethylene] (SAFI Norian 465 (the following S465 is called) —) Toluene solution made from AirProduct & Chemicals (0.02-1.5 mol/kg, two ml) It is among a test tube, equivalent mixing was carried out, and it was left in the room temperature. Mixed liquor presented a yellowish brown color one day after, and the UV-VIS absorption spectrum and transmission electron microscope image (TEM image) showed silver colloidal formation. The TEM image of silver colloid is shown in drawing 1 . A black round dot is a silver ultrafine particle, and a diameter is about 10 nm.

[0035] By leaving the toluene solution of the silver colloid of the [example 2] example 1 under reduced pressure at a room temperature, it was condensed and the blackish brown silver ultrafine particle precipitated. When washing and desiccation were repeated for this precipitate with pure toluene, the powder-like silver ultrafine particle was able to be obtained.

[0036] [Example 3] poly vinyl alcohol (PVA) Water solution (0.3-3 w/w%, four ml) A chloroauric acid water solution (0.2-20 mmol/kg, two ml) and S465 water solution (0.01-2 mol/kg, two ml) It mixed in the test tube and was left in the room temperature. After one week, mixed liquor presented the wine red color and showed gold colloid formation. The cast film was made from this mixed water solution, and the golden ultrafine particle distribution PVA thin film was produced. The membranous UV-VIS absorption spectrum and the transmission electron microscope image of a film cross section showed gold colloid formation.

[0037] Even if it used the hydronalium oxy-PUROPIRU cellulose (HPC) water solution (2-10 w/w%, four ml) instead of the PVA water solution of the [example 4] example 3, the golden ultrafine particle distribution HPC thin film was producible.

[0038] [Example 5] After dissolving 5g PVA in mixed solvent (weight ratio is 4 to 1) 50 ml of dimethyl sulfo oxide (DMSO) and water at 100 degrees C, natural radiational cooling was carried out to the room temperature. It is ** to this solution about 50 mM chloroauric acid water solution and 1.5 M S465 water solution. 1ml It added. One day after, the color of a solution

presented the wine red color and showed gold colloid formation. Next, temperature was lowered to -10 degrees C, and gelation of PVA was recommended. The methanol washed the made PVA gel, it was swollen with water, and produced golden ultrafine particle distribution PVA hydro gel. [0039] They are a chlorauric acid water solution ($0.1-1$ mmol/kg, 10 ml) and S465 water solution to a PVA thin film insoluble in water to the center of [an example 6], and its both sides. ($0.1-50$ mmol/kg, ten ml) It has arranged, film transparency glass cell equipment was assembled, and it was left in the room temperature. The PVA thin film presented the thin wine red color one day after, and the membranous UV-VIS absorption spectrum showed gold colloid formation in the film. Two water solutions were sometimes changed to a new water solution, and continued the experiment as it was. The wine red color of a PVA thin film became deep with time amount, and the TEM image of a film cross section was able to show existence of a golden ultrafine particle, and was able to produce the golden ultrafine particle distribution PVA thin film. This golden ultrafine particle distribution PVA thin film producing method has the description that it can adjust [for the purpose of the magnitude of a golden ultrafine particle or distribution in the film], by changing a PVA thin film, sample concentration, transparency time amount, etc. compared with an example 3. Drawing 2 , and 3 and 4 show the TEM image of a golden ultrafine particle distribution PVA thin film cross section. The scale factor is the same. The black round dot exists between two black lines (the black round dot stands in a row, and there is also a place which has sometimes run out). Two black lines are film front faces, and the meantime is a golden ultrafine particle distribution PVA thin film. Therefore, this distance corresponds to thickness and is about 10 micrometers. As for the diameter, the black round dot is distributed by 3 nm to 20 nm by the golden ultrafine particle. the sample concentration when producing these three kinds of film -- a chlorauric acid water solution (0.2 mmol/kg) and S465 water solution (6 mmol/kg) it is -- transparency time amount -- 96 hours. Drawing 2 and 3 show that the amount of the golden ultrafine particle in the film and distribution change by the approach of film transparency. Drawing 3 and 4 show that the amount and magnitude of a golden ultrafine particle in the film change with the property of a PVA thin film. Moreover, the scanning electron microscope image of a golden ultrafine particle distribution PVA thin film front face is shown in drawing 5 . The golden ultrafine particle (white round dot) of uniform magnitude exists in a thin film front face.

[0040] Even if it used the insoluble HPC thin film for water instead of the PVA thin film of the [example 7] example 6, the golden ultrafine particle distribution HPC thin film was producible.

[0041] Even if it used the PVA hydro gel film instead of the PVA thin film of the [example 8] example 6, the golden ultrafine particle distribution PVA hydro gel film was producible.

[0042] When laser light was irradiated at the golden ultrafine particle distribution PVA thin film produced by the approach shown in the [example 9] examples 3 and 6, the golden ultrafine particle distribution HPC thin film produced by the approach shown in the examples 4 and 7, and the golden ultrafine particle distribution PVA hydro gel film produced by the approach shown in the examples 5 and 8, PVA or a HPC thin film was untied with heating, and the membranous condition disappeared. Washing and desiccation were repeatedly repeated for this in alcohol, and the golden powder-like ultrafine particle was prepared.

[0043] In [example 10] tetrachlorosilane, the golden ultrafine particle of the shape of powder manufactured in the example 9 was doped, and synthetic quartz glass was produced by the soot method.

[0044] A [example 11] 1M tetramethoxy silane, 10M distilled water, 2.2M methanol, and 1M S465 and 0.74mM aqueous ammonia were mixed, 10mM chlorauric acid was added standing and 8 hours after in the 35-degree C oven, and the temperature up of the temperature was carried out from 35 degrees C to 80 degrees C over 48 hours. Gel of a wine red color was made. After carrying out the temperature up of this at a rate of 20 degrees C/h from a room temperature to 1050 degrees C and amounting to 1050 degrees C, when it was left for 2 hours, the silica glass of a wine red color, i.e., golden ultrafine particle distribution silica glass, was made.

[0045] Porous glass was used instead of the PVA thin film shown in the [example 12] example 6, and film transparency was performed. Like the case of a PVA thin film, glass presented the wine red color, and the TEM image of the cross section was able to show existence of a golden

ultrafine particle, and was able to produce golden ultrafine particle distribution glass.

[0046] 50mM S465 was mixed with [example 13] 2mM chlorauric acid and 2mM silver nitrate, and it was left in the 60-degree C thermostat. 1 hour after, the solution was able to present purple and was able to form the compound ultrafine particle which consists of gold and silver compound colloid, i.e., gold and silver. The UV-VIS absorption spectrum of gold and silver compound colloid was shown in drawing 6.

[0047] What time piled up the toluene solution of the silver ultrafine particle manufactured in the [example 14] example 1 on the surface of the obscured glass, and it was applied. Surface electric resistance changed with spreading from infinity to zero.

[0048] Powder of a golden ultrafine particle prepared in the [example 15] example 9 (0.1mg) It is a protein A water solution in 1mg (BSA) of bovine serum albumin. (0.1%, 20 ml) It added. After mixing and neglect, centrifugal separation was carried out and protein A-gold colloid was prepared. This was used as a probe of immune electron microscopy, and the primary antibody combined with the antigen was visualized. The TEM image of protein A-gold colloid was shown in drawing 7.

[0049] Toluene solution of a golden ultrafine particle prepared on the same conditions as the [example 16] example 1 (100 ml) It is titanium oxide powder to inside. (100 mg) It added and often mixed. It was left under reduced pressure of this toluene solution after that, and golden ultrafine particle support titanium oxide was prepared. Golden ultrafine particle support titanium oxide (100 mg) It puts into a beaker and is the tank of the choke damp. (100ml) It was left in inside. When the gas in a tank was measured with the gas chromatography, irradiating an incandescent light, the formic acid and the acetic acid were detected and the reduction reaction of the carbon dioxide by the photocatalyst was accepted.

[0050] Powder of a golden ultrafine particle prepared in the [example 17] example 9 (0.1mg) It distributed in the 2.5ml water solution at homogeneity. It is a pyridine water solution (0.1M and 0.1ml) here. It added and Raman scattering was measured. It is a pyridine to the 1000cm⁻¹ neighborhood. N The surface enhanced Raman scattering resulting from an interaction with gold was accepted.

[0051]

[Effect of the Invention] This invention enabled it to manufacture the ultra-fine particle of the shape of powder of pure and uniform magnitude made conventionally impossible by the very easy approach. Since this invention forms an ultra-fine particle by the very simple system, it cannot choose the conditions to form, i.e., a location (a solution, the completed macromolecule and an inorganic matrix, an incomplete macromolecule and an inorganic matrix) or temperature (from 10 degrees C to 100 degrees C), but can change them according to the purpose. Moreover, in the condition of having lived together in coincidence, two or more kinds of transition-metals ion can manufacture an ultra-fine particle; and can also mix two or more manufactured ultra-fine particles (mixed ultra-fine particle). Furthermore, manufacturing an ultra-fine particle with one transition element ion, another transition-metals ion can be made to be able to live together gradually, and the ultra-fine particle of multilayer structure, such as platinum / silver / gold, can also be manufactured. As for such an ultra-fine particle, the application to a paste, a semi-conductor, a chemical sensor, etc. is expected.

[0052]

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The transmission electron microscope image (TEM image) of the silver colloid produced in the example 1 is shown.

[Drawing 2] The TEM image of the sectional view of the golden ultrafine particle distribution poly vinyl alcohol thin film (PVA thin film) produced in the example 6 is shown.

) [Drawing 3] The TEM image of the sectional view of the golden ultrafine particle distribution poly vinyl alcohol thin film (PVA thin film) similarly produced in the example 6 is shown.

[Drawing 4] The TEM image of the sectional view of the golden ultrafine particle distribution poly vinyl alcohol thin film (PVA thin film) similarly produced in the example 6 is shown.

[Drawing 5] The TEM image of the sectional view of the golden ultrafine particle distribution poly vinyl alcohol thin film (PVA thin film) similarly produced in the example 6 is shown.

[Drawing 6] the UV-VIS absorption spectrum of a compound ultra-fine particle which consists of gold produced in the example 13 and silver is shown (**KAuCl₄ (2mM) —) Ultrafine particle (four days after) **KAuCl₄ (2mM) which consists of gold produced using ultrafine particle (2.5 months after) **KAuCl₄ (1mM) which consists of gold produced using AgNO₃ (2mM) and S465 (50mM), and silver, and S465 (30mM), The ultrafine particle which consists of gold produced using AgNO₃ (2mM) and S465 (75mM), and silver (2.5 months after).

[Drawing 7] The TEM image of the protein-gold colloid produced in the example 15 is shown.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

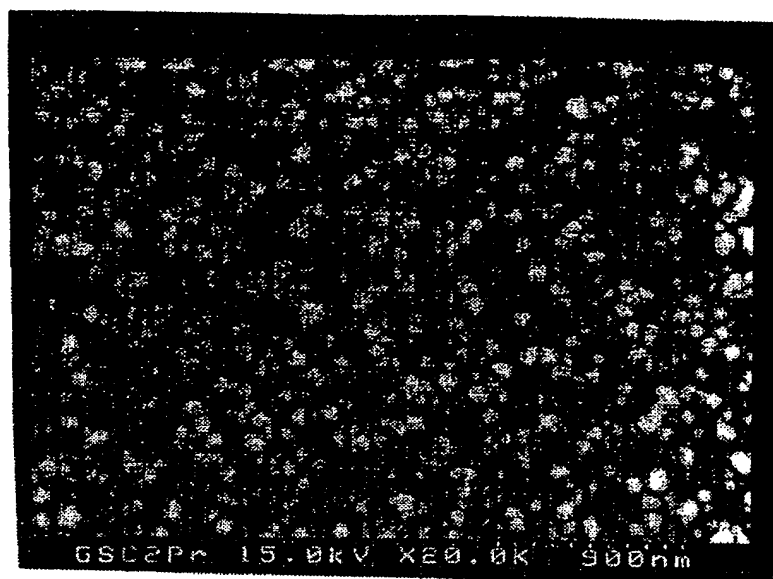
[Drawing 1]

図面代用写真



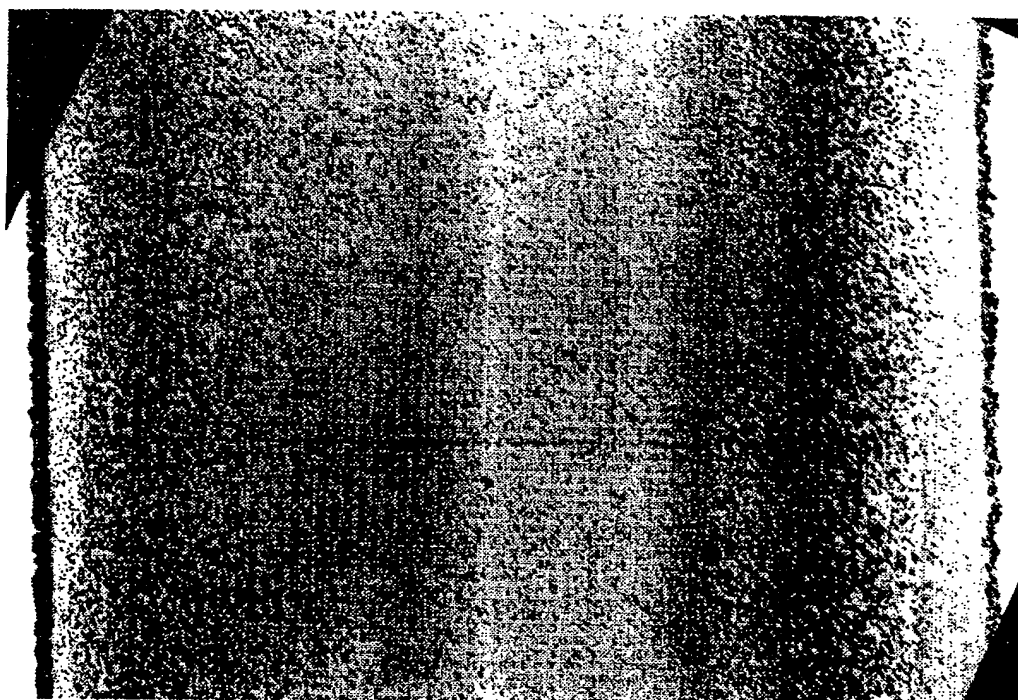
[Drawing 5]

図面代用写真



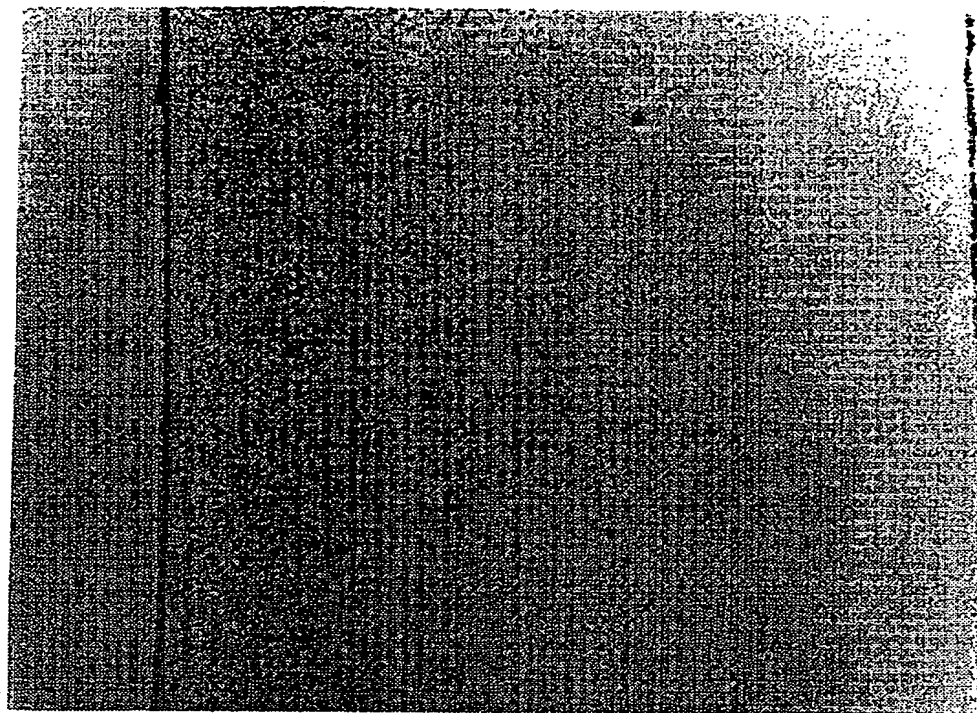
[Drawing 2]

図面代用写真



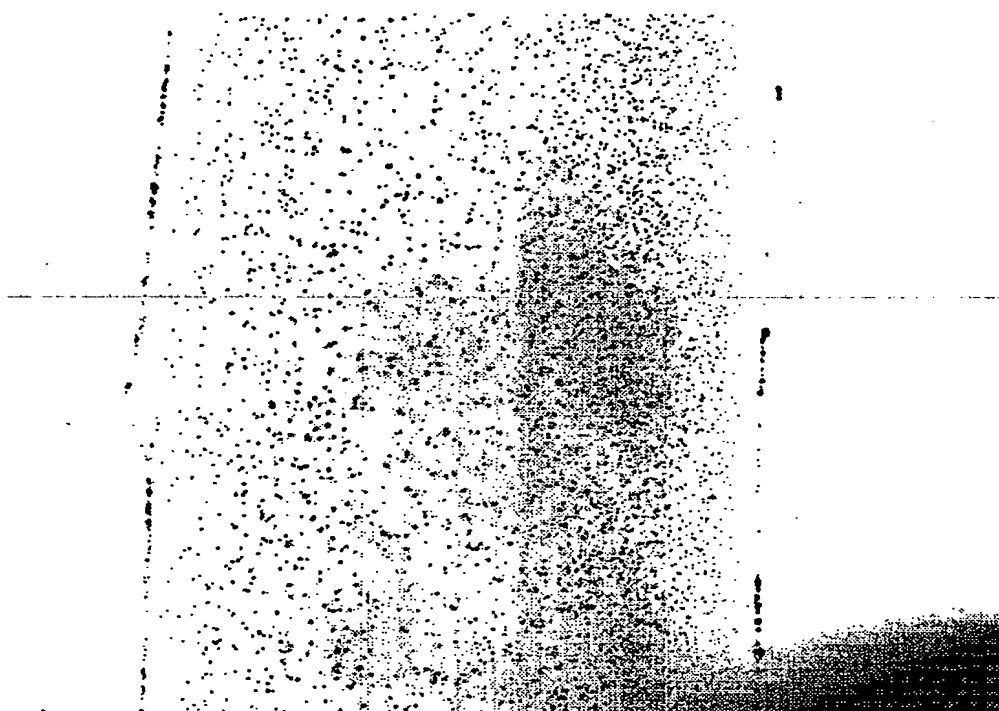
[Drawing 3]

図面代用写真

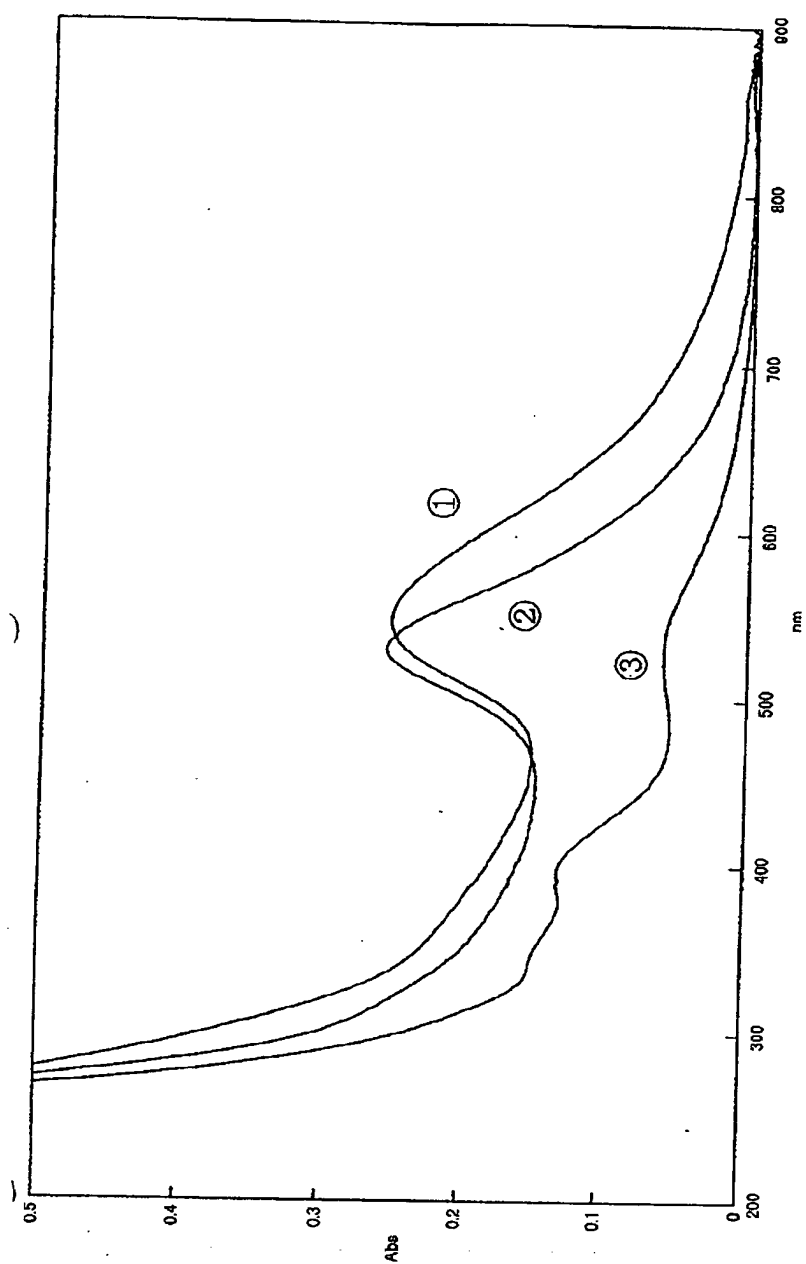


[Drawing 4]

図面代用写真



[Drawing 6]



[Drawing 7]

図面代用写真



[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law

[Section partition] The 4th partition of the 3rd section

[Publication date] November 8, Heisei 14 (2002. 11.8)

[Publication No.] JP,11-241107,A

[Date of Publication] September 7, Heisei 11 (1999. 9.7)

[Annual volume number] Open patent official report 11-2412

[Application number] Japanese Patent Application No. 10-319904

[The 7th edition of International Patent Classification]

B22F 9/00
9/24

[FI]

B22F 9/00 B
9/24 Z

[Procedure revision]

[Filing Date] August 8, Heisei 14 (2002. 8.8)

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

) [Item(s) to be Amended] Claim

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1] The process of the ultra-fine particle characterized by making at least one kind or two kinds or more of transition-metals ion, and the nonionic surfactant which has ethylene and/or an acetylenic group react in a solution.

[Claim 2] The process of the ultra-fine particle according to claim 1 to which a reaction is performed on this matrix front face in a matrix.

[Claim 3] The process of the ultra-fine particle according to claim 2 which is the giant-molecule matrix produced considering what was chosen from the group which a matrix becomes from polyethylene, polypropylene, polystyrene, a polycarbonate, polyester, a polyamide, polyimide, poly vinyl alcohol, polyvinyl chloride, a fluororesin, a cellulose system giant molecule, a polyvinylidene chloride, aromatic polyamide, aromatic polyimide, ion-exchange resin, the alginate of naturally-occurring polymers, hyaluronate, an agar, and gelatin as a raw material.

[Claim 4] The process of the ultra-fine particle according to claim 2 which is the inorganic matrix produced considering what was chosen from the group which a matrix becomes from a silica (quartz), new glass, glass, a porous glass bead, the ceramics, a zeolite, a semi-conductor, earthenware, and clay as a raw material.

[Claim 5] The process of the ultra-fine particle of claim 2-4 whose matrix is a thin film, gel, the gel film, hydro gel, or the hydro gel film given in any 1 term.

[Claim 6] Transition-metals ion A scandium group element (Sc, Y, La Ac), A titanium group element (Ti, Zr, Hf), a vanadium group element (V, Nb, Ta), A chromium group element (Cr, Mo, W), a manganese group element (Mn, Tc, Re), The process of the ultra-fine particle of claim 1-5 chosen from the group which consists of iron family elements (Fe, Ru, Os), a cobalt group element (Co, Rh, Ir), a nickel group element (nickel, Pd, Pt), and copper family elements (Cu, Ag, Au) given in any 1 term.

[Claim 7] The process of the ultra-fine particle of claim 1-6 whose nonionic surfactant is an acetylene glycol system nonionic surfactant given in any 1 term.

[Claim 8] The ultra-fine particle obtained by making at least one kind or two kinds or more of transition-metals ion, and the nonionic surfactant which has ethylene and/or an acetylenic group react in a solution.

[Claim 9] The ultra-fine particle according to claim 8 obtained by reacting on this matrix front face in a matrix.

[Claim 10] The ultra-fine particle according to claim 9 which is the giant-molecule matrix produced considering what was chosen from the group which a matrix becomes from polyethylene, polypropylene, polystyrene, a polycarbonate, polyester, a polyamide, polyimide, poly vinyl alcohol, polyvinyl chloride, a fluororesin, a cellulose system giant molecule, a polyvinylidene chloride, aromatic polyamide, aromatic polyimide, ion-exchange resin, the alginate of naturally-occurring polymers, hyaluronate, an agar, and gelatin as a raw material.

[Claim 11] The ultra-fine particle according to claim 9 which is the inorganic matrix produced considering what was chosen from the group which a matrix becomes from a silica (quartz), new glass, glass, a porous glass bead, the ceramics, a zeolite, a semi-conductor, earthenware, and clay as a raw material.

[Claim 12] The ultra-fine particle of claim 9-11 whose matrix is a thin film, gel, the gel film, hydro gel, or the hydro gel film given in any 1 term.

[Claim 13] Transition-metals ion A scandium group element (Sc, Y, La Ac), A titanium group element (Ti, Zr, Hf), a vanadium group element (V, Nb, Ta), A chromium group element (Cr, Mo, W), a manganese group element (Mn, Tc, Re), The ultra-fine particle of claim 8-12 chosen from the group which consists of iron family elements (Fe, Ru, Os), a cobalt group element (Co, Rh, Ir), a nickel group element (nickel, Pd, Pt), and copper family elements (Cu, Ag, Au) given in any 1 term.

[Claim 14] The ultra-fine particle of claim 8-13 whose nonionic surfactant is an acetylene glycol system nonionic surfactant given in any 1 term.

[Claim 15] The ultra-fine particle of claim 9-14 whose ultra-fine particle obtained is what is being distributed on the inside of a matrix, and/or this matrix front face given in any 1 term.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-241107

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 2 2 F 9/00
9/24

B 2 2 F 9/00
9/24

B
Z

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-319904

(22) 出願日 平成10年(1998)10月23日

(31) 優先権主張番号 特願平9-308089

(32) 優先日 平9 (1997)10月23日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 597157510

佐藤 志津子

愛知県津島市南本町6丁目10番4号

(72) 発明者 佐藤 志津子

愛知県津島市南本町6丁目10番4号

(54) 【発明の名称】 金属超微粒子及びその製法

(57) 【要約】

【課題】 多方面の研究や産業分野への応用が可能な、純粋で、かつ均一な大きさの粉末状の金属超微粒子および複合金属超微粒子、さらに、金属超微粒子および複合金属超微粒子が内部や表面に存在する無機および高分子材料を提供することを課題とする。

【解決手段】 溶液（溶媒は水および有機化合物）中で、または無機および高分子マトリックス中および表面で、遷移金属イオンとエチレン基及び又はアセチレン基をもつ有機化合物、例えばアセチレングリコール系非イオン性界面活性剤とを反応させることにより得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】溶液（溶媒は水および有機化合物）中で、少なくとも1種類、又は2種類以上の遷移金属イオンと、エチレン基及び／又はアセチレン基を有する非イオン性界面活性剤とを反応させることを特徴とする金属超微粒子の製法。

【請求項2】反応がマトリックス中及び／又は該マトリックス表面で行われることにより得られる請求項1記載の金属超微粒子の製法。

【請求項3】マトリックスがポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリビニールアルコール、ポリビニルクロライド、フッ素樹脂、セルロース系高分子、ポリ塩化ビニリデン、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、イオン交換樹脂（Nafionなど）、天然高分子のアルギン酸塩、ヒアルロン酸塩、寒天、及びゼラチンからなる群より選ばれたものを原料として作製された高分子マトリックスである請求項2記載の金属超微粒子の製法。

【請求項4】マトリックスがシリカ（石英）、ニューガラス、ガラス、ポーラスガラスビーズ、セラミックス、ゼオライト、半導体、陶器、及び粘土からなる群より選ばれたものを原料として作製された無機マトリックスである請求項2記載の金属超微粒子の製法。

【請求項5】遷移金属イオンがスカンジウム族元素（Sc, Y, La, Ac）、チタン族元素（Ti, Zr, Hf）、バナジウム族元素（V, Nb, Ta）、クロム族元素（Cr, Mo, W）、マンガン族元素（Mn, Tc, Re）、鉄族元素（Fe, Ru, Os）、コバルト族元素（Co, Rh, Ir）、ニッケル族元素（Ni, Pd, Pt）、及び銅族元素（Cu, Ag, Au）からなる群より選ばれた請求項1記載の金属超微粒子の製法。

【請求項6】非イオン性界面活性剤がアセチレングリコール系非イオン性界面活性剤である請求項1記載の金属超微粒子の製法。

【請求項7】アセチレングリコール系非イオン性界面活性剤が α, α' -[2,4,7,9-テトラメチル-5-ウンデセン-4,7-ディール]ビス[ω -ハイドロキシ-ポリオキシエチレン]である請求項6記載の金属超微粒子の製法。

【請求項8】溶液（溶媒は水および有機化合物）中で、少なくとも1種類、又は2種類以上の遷移金属イオンと、エチレン基及び／又はアセチレン基を有する非イオン性界面活性剤とを反応させることにより得られる金属超微粒子。

【請求項9】反応がマトリックス中及び／又は該マトリックス表面で行われることにより得られる請求項8記載の金属超微粒子。

【請求項10】マトリックスがポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリビニールアルコール、ポリビニルクロライド、フッ素樹脂、セルロース系

高分子、ポリ塩化ビニリデン、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、イオン交換樹脂（Nafionなど）、天然高分子のアルギン酸塩、ヒアルロン酸塩、寒天、及びゼラチンからなる群より選ばれたものを原料として作製された高分子マトリックスである請求項9記載の金属超微粒子。

【請求項11】マトリックスがシリカ（石英）、ニューガラス、ガラス、ポーラスガラスビーズ、セラミックス、ゼオライト、半導体、陶器、及び粘土からなる群より選ばれたものを原料として作製された無機マトリックスである請求項9記載の金属超微粒子。

【請求項12】遷移金属イオンがスカンジウム族元素（Sc, Y, La, Ac）、チタン族元素（Ti, Zr, Hf）、バナジウム族元素（V, Nb, Ta）、クロム族元素（Cr, Mo, W）、マンガン族元素（Mn, Tc, Re）、鉄族元素（Fe, Ru, Os）、コバルト族元素（Co, Rh, Ir）、ニッケル族元素（Ni, Pd, Pt）、及び銅族元素（Cu, Ag, Au）からなる群より選ばれた請求項8記載の金属超微粒子。

【請求項13】非イオン性界面活性剤がアセチレングリコール系非イオン性界面活性剤である請求項8記載の金属超微粒子。

【請求項14】アセチレングリコール系非イオン性界面活性剤が α, α' -[2,4,7,9-テトラメチル-5-ウンデセン-4,7-ディール]ビス[ω -ハイドロキシ-ポリオキシエチレン]である請求項13記載の金属超微粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、種々の技術分野での応用が可能な金属超微粒子及び該金属超微粒子の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】一つ一つの粒子が非常に小さいナノメートルサイズの超微粒子は、表面積増加や量子効果により、我々が、日常的に経験することのない特異な物理的現象を示すことから、新素材の1つとして非常に注目されている。特に、遷移金属原子や遷移金属酸化物分子の集合体からなる金属又は金属酸化物超微粒子は、電気伝導性、熱伝導性、などの金属としての性質を有する他に、光の非線形性、触媒効果、消毒や殺菌作用、などを有することから、電子材料、光学材料、セラミックス（窯業）、触媒、医療、食品分野、などに広く応用されている。また、2種類以上の遷移金属原子や遷移金属酸化物分子の集合体からなり、合金をつくる複合金属又は複合金属酸化物超微粒子は、個々の金属超微粒子の性質を強調して示すのみならず、全く新しい物理的現象を生み出すとともに、電気、磁気および光学関係に非常に微小なデバイスを提供することが期待されている。

【0003】金属超微粒子を、電子工業、化学工業、窯業、医療、食品分野、など多方面の技術分野への応用を考えると、混じり物がほとんどない純粋、かつ、均一の

粒径の金属超微粒子であることが要求される。

【0004】従来の金属超微粒子、あるいは複合金属酸化物超微粒子（2種類以上の遷移金属原子や遷移金属酸化物分子の集合体からなり、合金をつくる複合金属、又は複合金属酸化物超微粒子）（本明細書では、これらを一括して「金属超微粒子」と称する）の製法としては、（1）固体状の金属、または金属酸化物を物理的に粉砕する方法、（2）金属イオンを金属原子に還元後、または金属酸化物分子に酸化後、凝集させる方法、の二つの方法がある。

【0005】（1）は、大がかりで特別な装置を用い、莫大な費用を必要とする。（2）は、金属超微粒子及び複合金属超微粒子が水中に分散した状態のもの（通常「金属コロイド」といわれる）が得られるが、水中で、金属コロイドを凝集や沈殿現象を起こさせずに、長時間安定に維持するためには、金属超微粒子の濃度を希薄にし、かつ、蛋白質、高分子、などの適当な保護剤を溶液中に添加しなくてはならないこと、金属コロイドの媒体は水で、蛋白、高分子等の物質が添加されているため、金属コロイド溶液の濃縮や粉末化は、非常に難しく不可能に近い、などの問題点がある。さらに、金属超微粒子のうち、複合金属超微粒子を製造する場合は、従来法では、段階的であり、途中で加熱する必要がある、凝集、沈殿を生じ易いなどほとんど不可能である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は、電子工業、化学工業、窯業、医療、食品分野、など多方面の産業分野への応用が可能な、純粋で、かつ、均一な大きさの粉末状の金属超微粒子を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、有機溶媒中で、遷移金属イオンと、エチレン基、或いはアセチレン基を有する非イオン性界面活性剤とを反応させると、遷移金属イオンと非イオン性界面活性剤とが反応して錯体を形成した後、還元、又は酸化されて、金属原子、又は金属酸化物分子になり、これらが会合して金属超微粒子を形成すること、また、遷移金属イオンと非イオン性界面活性剤との反応を、マトリックス中で行わせることにより、金属超微粒子をマトリックス中で均一に、または偏向させて分散させることが可能であること、あるいは、溶液中、マトリックス中、又はマトリックスの表面で、共存する種々の遷移金属イオンが非イオン性界面活性剤と錯体を形成することから、種々の金属原子が混在する構造や、秩序だった層状の構造を示す複合金属超微粒子を形成させることが可能であることを見出し、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は、（1）溶液（溶媒は水および有機化合物）中で、少なくとも1種類、又は2

種類以上の遷移金属イオンと、エチレン基及び／又はアセチレン基を有する非イオン性界面活性剤とを反応させることを特徴とする金属超微粒子の製法、（2）反応がマトリックス中及び／又は該マトリックス表面で行われることにより得られる（1）の金属超微粒子の製法、

（3）マトリックスがポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリビニールアルコール、ポリビニルクロライド、フッ素樹脂、セルロース系高分子、ポリ塩化ビニリデン、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、イオン交換樹脂（Nafion）、天然高分子のアルギン酸塩、ヒアルロン酸塩、寒天、及びゼラチンからなる群より選ばれたものを原料として作製された高分子マトリックスである（2）の金属超微粒子の製法、（4）マトリックスがシリカ（石英）、ニューガラス、ガラス、ポーラスガラスビーズ、セラミックス、ゼオライト、半導体、陶器、及び粘土からなる群より選ばれたものを原料として作製された無機マトリックスである（2）の金属超微粒子の製法、（5）遷移金属イオンがスカンジウム族元素（Sc, Y, La, Ac）、チタン族元素（Ti, Zr, Hf）、バナジウム族元素（V, Nb, Ta）、クロム族元素（Cr, Mo, W）、マンガン族元素（Mn, Tc, Re）、鉄族元素（Fe, Ru, Os）、コバルト族元素（Co, Rh, Ir）、ニッケル族元素（Ni, Pd, Pt）、及び銅族元素（Cu, Ag, Au）からなる群より選ばれた（1）の金属超微粒子の製法、（6）非イオン性界面活性剤がアセチレングリコール系非イオン性界面活性剤である（1）の金属超微粒子の製法、（7）アセチレングリコール系非イオン性界面活性剤が α, α' -[2,4,7,9-テトラメチル-5-ウンデセン-4,7-ディール]ビス[ω -ハイドロキシ-ポリオキシエチレン]である（6）の金属超微粒子の製法、（8）溶液（溶媒は水および有機化合物）中で、少なくとも1種類、又は2種類以上の遷移金属イオンと、エチレン基及び／又はアセチレン基を有する非イオン性界面活性剤とを反応させることにより得られる金属超微粒子、（9）反応がマトリックス中及び／又は該マトリックス表面で行われることにより得られる（8）の金属超微粒子、（10）マトリックスがポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリビニールアルコール、ポリビニルクロライド、フッ素樹脂、セルロース系高分子、ポリ塩化ビニリデン、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、イオン交換樹脂（Nafion）、天然高分子のアルギン酸塩、ヒアルロン酸塩、寒天、及びゼラチンからなる群より選ばれたものを原料として作製された高分子マトリックスである（9）の金属超微粒子、（11）マトリックスがシリカ（石英）、ニューガラス、ガラス、ポーラスガラスビーズ、セラミックス、ゼオライト、半導体、陶器、及び粘土からなる群より選ばれたものを原料として作製された無機マトリックスである（9）の金属超微粒子、（12）遷移金属イオン

がスカンジウム族元素(Sc, Y, La Ac)、チタン族元素(Ti, Zr, Hf)、バナジウム族元素(V, Nb, Ta)、クロム族元素(Cr, Mo, W)、マンガン族元素(Mn, Tc, Re)、鉄族元素(Fe, Ru, Os)、コバルト族元素(Co, Rh, Ir)、ニッケル族元素(Ni, Pd, Pt)、及び銅族元素(Cu, Ag, Au)からなる群より選ばれた(8)の金属超微粒子、(13)非イオン性界面活性剤がアセチレングリコール系非イオン性界面活性剤である(8)の金属超微粒子、(14)アセチレングリコール系非イオン性界面活性剤が $\alpha, \alpha' - [2, 4, 7, 9\text{-テトラメチル-5-ウンデセン-4, 7-ディール}]$ ビス[ω -ハイドロキシポリオキシエチレン]である(13)の金属超微粒子、に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】金属超微粒子形成の要因が、遷移金属イオンとエチレンまたはアセチレン基との反応による錯体形成であることから、錯体を形成する遷移金属イオンが2種類以上共存する場合でも金属イオンは金属原子に還元され、その結果、種々の金属原子が混在する複合金属超微粒子や、秩序だった層状の構造を示す複合金属超微粒子が形成される。

【0010】エチレン基やアセチレン基を含む非イオン性界面活性剤の濃度は、遷移金属イオンの濃度に比べ30倍以上であり、そのオキシエチレン鎖は超微粒子の凝集を防ぐ保護剤として金属超微粒子の周辺に存在していることから、溶液中や高分子マトリックスの内部や表面で第一の金属超微粒子が形成された後、第二の遷移金属イオンを添加すれば、新たに第二の金属超微粒子が出来るばかりでなく、第一の金属超微粒子の表面に第二の金属原子の層が形成される。順次、第三、第四の遷移金属イオンを添加すれば第三、第四の金属原子の層が形成され、層状構造を有する複合金属超微粒子が形成される。

【0011】溶液(溶媒は水および有機化合物)中で、遷移元素イオンと、エチレン基やアセチレン基を含む非イオン性界面活性剤とが共存した場合の金属超微粒子の形成には、エチレン基やアセチレン基が、重要な役割を果たしている。特に、分子内にアセチレン基とオキシエチレン鎖の両方をもつアセチレングリコール系非イオン性界面活性剤は、より少ない成分で金属超微粒子を形成することが出来るという点において、非常に有用である。媒体が有機溶媒でも金属超微粒子が形成され、成分の数が2(金属イオンと界面活性剤の2成分)ということは、濃厚な金属超微粒子、さらには、粉末化がしにくい等の問題で今まで不可能と考えられていた粉末状の金属超微粒子の製造を可能にした。

【0012】上記2成分から金属超微粒子ができるということは、種々のマトリックス中あるいはその表面でも、金属超微粒子が形成され、マトリックスを用いた製法でも、粉末状の金属超微粒子の製造を可能にした。すなわち、1)高分子材料中に、あらかじめ、本発明の方法で作製した金属超微粒子を添加した後、高分子マトリ

ックスを作り、成形する。この場合、高分子マトリックス中の金属超微粒子の量は添加量で調節する。金属超微粒子は、高分子マトリックス中に均一に分散している。

2) また、あらかじめ作製された高分子マトリックス中で金属超微粒子を形成させることも出来る。金属超微粒子の粒径を制御するのは、形成温度、濃度、マトリックスの網目の大きさ、などである。この場合は、高分子マトリックス中での金属超微粒子の分布を変えることが可能で、これは、本発明の主な特徴の1つでもある。以上二つの方法で金属超微粒子が分散した高分子マトリックスを作製後、高分子を除けば、粉末状の金属超微粒子が得られる。

【0013】すでに成形されたシリカ、ガラス等の無機質や高分子膜の中で形成された金属超微粒子は、そのまま膜中に留まり、洗浄、乾燥などにより、膜から出てくることはない。しかし、電場の中に、金属超微粒子が分散している無機質や高分子膜を放置したとき、膜中での金属超微粒子の分散状態は、電場の大きさと方向に影響される。これは、金属超微粒子が電荷を持っているからと考えられる。原料の遷移金属イオンの対イオンが遷移金属原子集合体の周囲に存在するからで、金属超微粒子の電荷は、対イオンの電荷と同じで、その値は、金属超微粒子の界面動電位測定により定量化できる。したがって、無機や高分子膜中において、金属超微粒子は、電場によりイオン伝導し、膜中での金属超微粒子の分布は制御され、軽量化されたペーパー電池やコンデンサー、などへの応用が可能となる。

【0014】本発明に用いられる遷移金属イオンは、全遷移金属元素を対象とする。すなわち、スカンジウム族元素(Sc, Y, La Ac)、チタン族元素(Ti, Zr, Hf)、バナジウム族元素(V, Nb, Ta)、クロム族元素(Cr, Mo, W)、マンガン族元素(Mn, Tc, Re)、鉄族元素(Fe, Ru, Os)、コバルト族元素(Co, Rh, Ir)、ニッケル族元素(Ni, Pd, Pt)、及び銅族元素(Cu, Ag, Au)が本発明に包含される。

【0015】エチレン基及び/又はアセチレン基を含む非イオン性界面活性剤としては、分子内にアセチレン基と2個のオキシエチレン鎖を併せもつアセチレングリコール系非イオン性界面活性剤は、遷移金属イオンの還元剤または酸化剤として作用し、また、生成される金属コロイドの保護剤としての作用をもつので、本発明に非常に有用である。例えば、 $\alpha, \alpha' - [2, 4, 7, 9\text{-テトラメチル-5-ウンデセン-4, 7-ディール}]$ ビス[ω -ハイドロキシポリオキシエチレン]は、本発明にとって特に好適である。

【0016】金属超微粒子形成のマトリックスとしては、遷移金属イオンとエチレン基やアセチレン基を含む有機化合物分子が出会う場所を提供するものを選択する。したがって、遷移金属イオンとエチレン基やアセチレン基を含む有機化合物分子が網目の中を自由に移動す

ることが出来る、無機、或いは高分子マトリックスが利用できる。

【0017】高分子マトリックスとしては、石英、ガラスやシリコン基板表面上に存在する極めて薄い膜、薄膜(フィルム)、液体膜(ゲル膜)、膜、ゲル、繊維、中空繊維、糸、布、不織布、紙などが挙げられる。その材料は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリビニールアルコール、ポリビニルクロライド、フッ素樹脂、セルロース系高分子、ポリ塩化ビニリデン、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、イオン交換樹脂(Nafionなど)、天然高分子のアルギン酸塩、ヒアルロン酸塩、寒天やゼラチン、などである。

【0018】無機マトリックスとしてシリカ(石英)、ニューガラス、ガラス、ポーラスガラスビーズ、セラミックス、ゼオライト、半導体、陶器、粘土などがある。高分子マトリックスの場合と同様、マトリックスを作製する前と後の両方において金属超微粒子をマトリックス中に分散することが出来る。

【0019】このように製造した粉末状の金属超微粒子を材料に添加したとき、ナノメートルサイズの金属超微粒子が状態を変えることなく、または凝集、沈殿することなく、材料中に均一に分散する。したがって、金属超微粒子の粉末化は、金属超微粒子の適用可能な材料の種類を増加させた。すなわち、新しい金属および金属酸化物ペースト、半導体材料、生物または化学センサーとして、電気機器、電子、半導体産業におけるばかりでなく、光産業、触媒、窯業、医療、食品などの技術分野への応用範囲を拡大させた。また、超微粒子化により触媒活性は高くなり、粉末化により環境を選ばなくなり、複合化により同時に2種類以上の触媒反応に寄与することが可能となったことから、新しい触媒として、多くの有機合成反応に応用することが出来る。

【0020】金超微粒子を内部に分散した石英ガラスは、光スイッチのデバイスとして近年非常に注目を浴びている。このことは金以外の金属超微粒子に対しても言え、非線形光学材料として今後期待される。

【0021】2種類以上の金属超微粒子が金属超微粒子を核として同心円で層状構造を形成する複合金属超微粒子は、ナノメートルサイズの非常に小さな電極、半導体や化学センサーとして、また、その表面で金属超微粒子が層状構造をつくるマトリックスも僅かに大きな電極や半導体として期待されている。

【0022】銀や酸化チタンの消毒、殺菌作用は、超微粒子化に付随する表面積増加により、増強される。さらに、銀と酸化チタンの作用機序が異なるため、銀と酸化チタン複合金属超微粒子はより幅広い消毒、殺菌作用を示すことが期待される。銀と酸化チタンの超微粒子は、それぞれ淡黄褐色と無色なので、高分子シート、シート、タオル、衣服、紙おむつ、などに添加しても違和

感がなく、病院などの医療現場に適用できる。また、銀と酸化チタンの超微粒子は、少量で消毒、殺菌作用を発揮するので、価格のことを心配することなく気軽に交換することが出来る。したがって、環境を汚染することなく床擦れや院内感染(MRSA)の予防が期待される。また、身体に対する毒性は少ないので、手術の縫合糸に添加出来る。

【0023】紙おむつなどの衛生材料は、医療現場ばかりでなく、これからの高齢者社会を考えると、一般的に必要とされ、大きな需要が見込まれる。すなわち、銀や酸化チタン超微粒子を紙おむつに添加したり、銀や酸化チタン超微粒子粉末を入れたパウダーは非常に有効となる。

【0024】また、銀や酸化チタンの消毒、殺菌作用は、食品保存にも有効である。銀または酸化チタンの超微粒子や銀と酸化チタン複合金属超微粒子をドープしたラップで魚や野菜などを保存すると、長時間それらの鮮度を保つことが出来る。

【0025】医学の分野では、金超微粒子が抗原抗体反応のマーカーとして使用されている。金超微粒子のワインレッド色は一般的に好まれ、妊娠検査薬のマーカーとして市販されている。また、免疫組織化学では、電子顕微鏡観察において、染色処理を必要とせず、場所を特定できることから、金超微粒子は非常に有効なプローブである。かくして、このような抗原抗体反応のマーカーとしての使用は金以外の他の金属超微粒子にも適用出来る。

【0026】ラマン分光学の分野では、銀コロイドは表面増強ラマン散乱測定のプロープとして注目を浴びている。銀の表面プラズモンが関係するこの表面増強ラマン散乱現象により、ラマン散乱強度が一万倍以上増強するので、試料溶液中に微量に存在する官能基の同定を容易にする。表面プラズモン現象を生ずる金や銅などの他の金属超微粒子も表面増強ラマン散乱測定の有力なプローブとなる。

【0027】最近、免疫化学、生物化学の分野では、表面プラズモン共鳴法を用いて、抗原抗体反応、DNA-DNAなどの分子間相互作用が盛んに研究されている。これは、金の表面プラズモン現象に基づいている。現在のところ金表面としては、フィルム状の金(金箔)が使用されているが、金超微粒子表面も表面プラズモン現象を生ずるし、銀や銅などの他の金属超微粒子表面も表面プラズモン現象を生ずる。将来、この表面プラズモン共鳴法をさらに発展させる上で、金属超微粒子は、有力なプローブとなる可能性を持っている。

【0028】最近、金の表面とチオール(-SH)との非常に高い親和性が脚光を浴びている。すなわち、チオールで修飾した分子は金超微粒子表面と相互作用することにより可視化される。金超微粒子表面に吸着した分子または金超微粒子を結合した分子の挙動は、光学顕微鏡

や共焦点レーザー顕微鏡下で観察出来、分光学的測定から定量的に評価することが出来る。ここでは、金の表面プラズモン現象が関与するため、小さな分子でも観察したり、光学密度の強度を測定することが出来る。また、抗原と抗体の関係は関与せず、DNAのような大きな分子も対象となることから、物理、化学、分光学の分野ばかりでなく、生物学、免疫化学や遺伝学などの分野でも広く適用出来る利点を持っている。さらに、金超微粒子ばかりでなく銀や銅などの金属超微粒子も、将来、これらの研究の有力なプローブとなる可能性を持っている。

【0029】金属超微粒子を内部に分散した高分子ゲルやゲル膜は、金属超微粒子の性質を保ったまま大きさや形を自由に変えることが出来、使用する場所を選ばない特徴を持っている。色つきコンタクトレンズや度付きサングラスなどにも適用出来る。

【0030】金超微粒子のワインレッド色と銀超微粒子の黄褐色は、それらの独特の光沢とともに人々を魅了してきた。粉末化により、日常生活で使用する食器、衣服、装飾品、サングラス、車のガラスや車体などの色付けが非常に容易になる。

【0031】二酸化チタンを代表とする半導体超微粒子の光触媒反応は、環境清浄化法の有力な技術として注目されている。二酸化チタンを金属に担持すると、その光触媒反応は加速される。したがって、二酸化チタンの超微粒子と他の金属超微粒子が共存したとき、光触媒反応は加速され、環境清浄化に役立つと考えられる。また、二酸化チタンの光反応で、活性酸素の1つであるヒドロキシラジカルが発生し、癌細胞に対する殺傷作用が発現することから、効果的な癌の光治療が期待される。

【0032】銀は酸素分子に対して非常に親和性が高い。したがって、銀超微粒子を分散した無機や高分子薄膜は酸素などのガスセンサーとしての応用が期待される。

【0033】

【実施例】以下に本発明の実施例を記載するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

【0034】【実施例1】過塩素酸銀トルエン溶液 (0.1-20 mmol/kg, 2ml) とアセチレングリコール系非イオン性界面活性剤である α, α' -[2.4.7.9-テトラメチル-5-ウンデセン-4.7-ディール]ビス[ω -ハイドロキシポリオキシエチレン] (サーフィノール465 (以下S465と称する)、AirProduct & Chemicals社製) のトルエン溶液 (0.02-1.5mol/kg, 2ml) を試験管中で等量混合し、室温に放置した。1日後、混合液は黄褐色を呈し、そのUV-VIS吸収スペクトルと透過型電子顕微鏡像 (TEM 像) は銀コロイド形成を示した。図1に銀コロイドのTEM像を示す。黒い丸点が銀超微粒子で、直径は約10 nmである。

【0035】【実施例2】実施例1の銀コロイドのトルエン溶液は室温で減圧下に放置することにより、濃縮さ

れ、茶褐色の銀超微粒子が沈殿した。この沈殿物を純粋なトルエンで洗浄、乾燥を繰り返すと、粉末状の銀超微粒子を得ることが出来た。

【0036】【実施例3】ポリビニールアルコール (PVA) 水溶液 (0.3-3 w/w%, 4ml)、塩化金酸水溶液 (0.2-20 mmol/kg, 2ml) とS465水溶液 (0.01-2 mol/kg, 2ml) を試験管中で混合し、室温に放置した。1週間後、混合液はワインレッド色を呈し、金コロイド形成を示した。この混合水溶液でキャスト膜を作って、金超微粒子分散PVA薄膜を作製した。膜のUV-VIS吸収スペクトルと膜断面の透過型電子顕微鏡像は金コロイド形成を示した。

【0037】【実施例4】実施例3のPVA水溶液の代わりにヒドロキシプロピルセルロース (HPC) 水溶液 (2-10 w/w%, 4ml) を用いても、金超微粒子分散HPC薄膜を作製することが出来た。

【0038】【実施例5】5gのPVAを100℃でジメチルスルホオキシド (DMSO) と水の混合溶媒 (重量比が4対1) 50 mlに溶解した後、室温まで自然放冷した。この溶液に50 mM塩化金酸水溶液と1.5 M S465水溶液を各 1ml 添加した。1日後、溶液の色はワインレッド色を呈し、金コロイド形成を示した。次に、-10℃まで温度を下げ、PVAのゲル化をすすめた。出来たPVAゲルはメタノールで洗浄し、水で膨潤し、金超微粒子分散PVAハイドロゲルを作製した。

【0039】【実施例6】中央に水に不溶なPVA薄膜、その両側に塩化金酸水溶液 (0.1-1 mmol/kg, 10 ml) とS465水溶液 (0.1-50 mmol/kg, 10ml) を配置して膜透過ガラスセル装置を組み立て、室温に放置した。1日後、PVA薄膜は薄いワインレッド色を呈し、膜のUV-VIS吸収スペクトルは膜中での金コロイド形成を示した。2つの水溶液は時々新しい水溶液に換え、そのまま実験を継続した。PVA薄膜のワインレッド色は時間とともに濃くなり、膜断面のTEM像は金超微粒子の存在を示し、金超微粒子分散PVA薄膜を作製することが出来た。この金超微粒子分散PVA薄膜作製法は実施例3に比べ、PVA薄膜、試料濃度、透過時間などを変えることにより、膜中における金超微粒子の大きさや分布を目的に応じて調整することが出来るという特徴を有する。図2、3、及び4は、金超微粒子分散PVA薄膜断面のTEM像を示す。倍率は同じである。2本の黒い線 (黒い丸点が重なって、時々切れているところもある) の間に黒い丸点が存在している。2本の黒い線は膜表面で、その間が金超微粒子分散PVA薄膜である。したがって、この距離が膜厚に対応し、約10 μ mである。黒い丸点が金超微粒子で、その直径は3 nmから20 nmで分布している。これら3種類の膜を作製するときの試料濃度は塩化金酸水溶液 (0.2 mmol/kg) とS465水溶液 (6 mmol/kg) であり、透過時間は96時間。図2と3は、膜透過の方法により、膜中の金超微粒子の量や分布が変わることを示す。図3と4は、PVA薄膜の性質により、膜中の金超微粒子の量や大きさが変

わることを示す。また、図5に金超微粒子分散PVA薄膜表面の走査電子顕微鏡像を示す。均一な大きさの金超微粒子（白い丸点）が薄膜表面に存在する。

【0040】【実施例7】実施例6のPVA薄膜の代わりに水に不溶なHPC薄膜を用いても、金超微粒子分散HPC薄膜を作製することが出来た。

【0041】【実施例8】実施例6のPVA薄膜の代わりにPVAハイドロゲル膜を用いても、金超微粒子分散PVAハイドロゲル膜を作製することが出来た。

【0042】【実施例9】実施例3と6で示した方法で10 作製した金超微粒子分散PVA薄膜、実施例4と7で示した方法で作製した金超微粒子分散HPC薄膜、実施例5と8で示した方法で作製した金超微粒子分散PVAハイドロゲル膜にレーザー光を照射したとき、PVAまたはHPC薄膜は加熱によりとけ、膜の状態は消失した。これをアルコールで何度も洗浄、乾燥を繰り返して粉末状の金超微粒子を調製した。

【0043】【実施例10】四塩化ケイ素の中に実施例9で製造した粉末状の金超微粒子をドーブレスート法で合成石英ガラスを作製した。

【0044】【実施例11】1Mテトラメトキシシラン、10M蒸留水、2.2Mメタノール、1M S465と0.74mMアンモニア水を混合し、35℃の乾燥器の中に静置、8時間後、10mM塩化金酸を添加し、48時間かけて温度を35℃から80℃まで昇温した。ワインレッド色のゲルが出来た。これを室温から1050℃まで毎時20℃の割合で昇温し、1050℃に達したのち、2時間放置すると、ワインレッド色のシリカガラス、すなわち、金超微粒子分散シリカガラスが出来た。

【0045】【実施例12】実施例6で示したPVA薄膜の代わりに多孔質ガラスを使用して、膜透過を行った。PVA薄膜の場合と同様、ガラスはワインレッド色を呈し、その断面のTEM像は、金超微粒子の存在を示し、金超微粒子分散ガラスを作製することが出来た。

【0046】【実施例13】2mM塩化金酸、2mM硝酸銀と50mM S465を混合し、60℃の恒温槽中に放置した。1時間後、溶液は紫色を呈し、金と銀複合コロイド、すなわち、金と銀からなる複合超微粒子を形成することが出来た。図6に金と銀複合コロイドのUV-VIS吸収スペクトルを示した。

【0047】【実施例14】実施例1で製造した銀超微粒子のトルエン溶液をスリガラスの表面に何回の重ねて塗布した。塗布により表面の電気抵抗は無限大からゼロに変化した。

【0048】【実施例15】実施例9で調製した金超微粒子の粉末（0.1mg）とウシ血清アルブミン（BSA）1mgをプロテインA水溶液（0.1%, 20 ml）に添加した。混合、放置後、遠心分離し、プロテインA-金コロイドを調製した。これを免疫電子顕微鏡のプロープとして使用し、抗原と結合した一次抗体を可視化した。図7にプロ

テインA-金コロイドのTEM像を示した。

【0049】【実施例16】実施例1と同じ条件で調製した金超微粒子のトルエン溶液（100 ml）中に酸化チタン粉末（100 mg）を添加し、よく混合した。その後このトルエン溶液を減圧下で放置し、金超微粒子担持酸化チタンを調製した。金超微粒子担持酸化チタン（100 mg）をビーカーに入れ、二酸化炭素ガスのタンク（100ml）中に放置した。白熱光を照射しつつタンク中の気体をガスクロマトグラフィーで測定したところ、ギ酸や酢酸が検出され、光触媒による二酸化炭素の還元反応が認められた。

【0050】【実施例17】実施例9で調製した金超微粒子の粉末（0.1mg）を2.5mlの水溶液に均一に分散した。ここにピリジン水溶液（0.1M, 0.1ml）添加し、ラマン散乱を測定した。1000cm⁻¹付近にピリジンのNと金との相互作用に起因する表面増強ラマン散乱が認められた。

【0051】

【発明の効果】本発明により、従来不可能とされていた、純粋で、かつ均一な大きさの粉末状の金属超微粒子を非常に簡単な方法で製造することが可能となった。本発明は、金属超微粒子を非常に単純な系で形成するため、形成する条件、すなわち、場所（溶液、完成した高分子や無機マトリックス、未完成の高分子や無機マトリックス）や温度（10℃から100℃）、を選択せず、目的に応じて変えることが出来る。また、2種類以上の遷移金属イオンが同時に共存した状態で、金属超微粒子を製造することが出来るし、製造した複数の金属超微粒子を混合することも出来る（混合金属超微粒子）。さらに、1つの遷移元素イオンで金属超微粒子を製造しつつ、別の遷移金属イオンを段階的に共存させて、白金/銀/金というような多層構造の金属超微粒子を製造することも出来る。このような金属超微粒子は、ペースト、半導体や化学センサーなどへの応用が期待される。

【0052】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で作製した銀コロイドの透過型電子顕微鏡像（TEM像）を示す。

【図2】実施例6で作製した金超微粒子分散ポリビニールアルコール薄膜（PVA薄膜）の断面図のTEM像を示す。

【図3】同じく実施例6で作製した金超微粒子分散ポリビニールアルコール薄膜（PVA薄膜）の断面図のTEM像を示す。

【図4】同じく実施例6で作製した金超微粒子分散ポリビニールアルコール薄膜（PVA薄膜）の断面図のTEM像を示す。

【図5】同じく実施例6で作製した金超微粒子分散ポリビニールアルコール薄膜（PVA薄膜）の断面図のTEM像を示す。

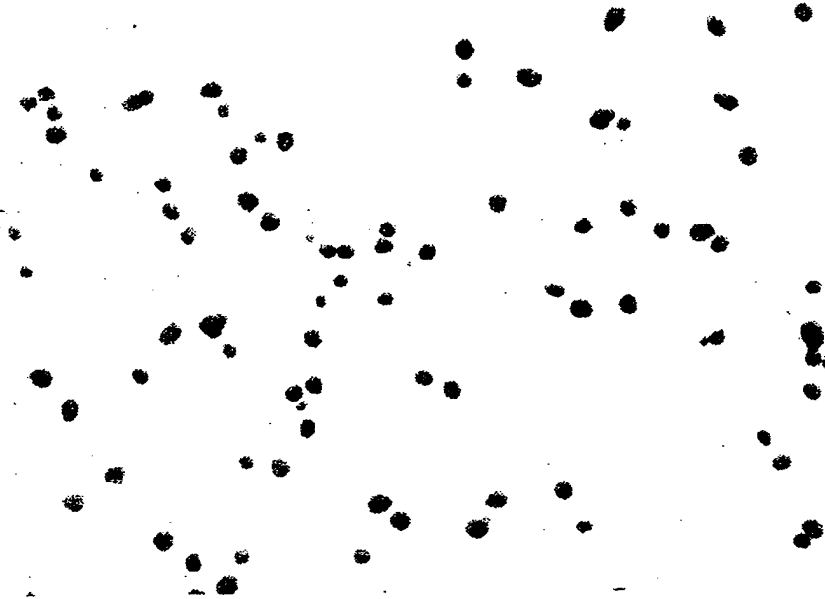
【図6】実施例13で作製した金と銀からなる複合金属超

微粒子のUV-VIS吸収スペクトルを示す (①K₂AuCl₄ (2mM)、AgNO₃ (2mM)およびS465 (50mM)を用いて作製した金と銀とからなる超微粒子 (2.5ヶ月後) ②K₂AuCl₄ (1mM)およびS465 (30mM)を用いて作製した金からなる超微粒子 (4日 * 後) ③K₂AuCl₄ (2mM)、AgNO₃ (2mM)およびS465 (75mM)を用いて作製した金と銀とからなる超微粒子 (2.5ヶ月後))。

【図7】実施例15で作製したプロテイン-金コロイドのTEM像を示す。

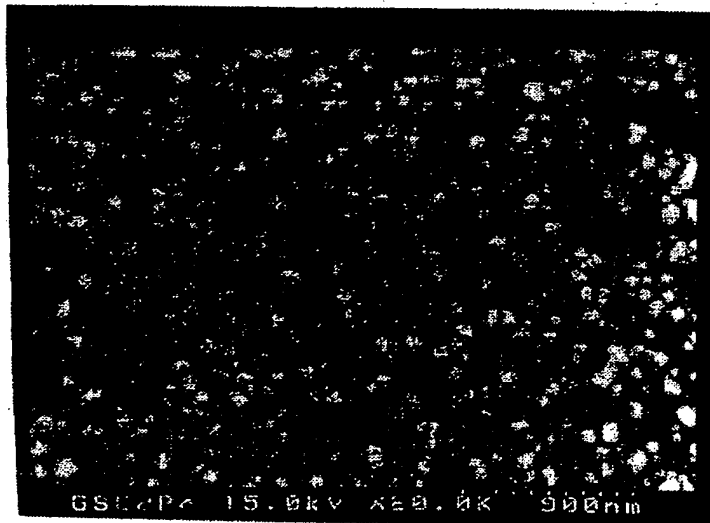
【図1】

図面代用写真



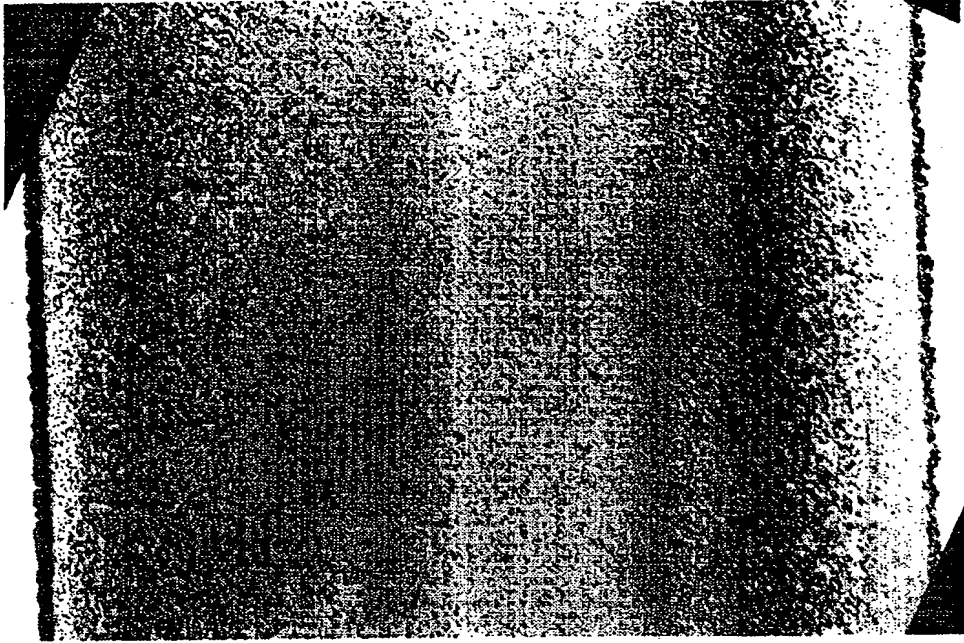
【図5】

図面代用写真



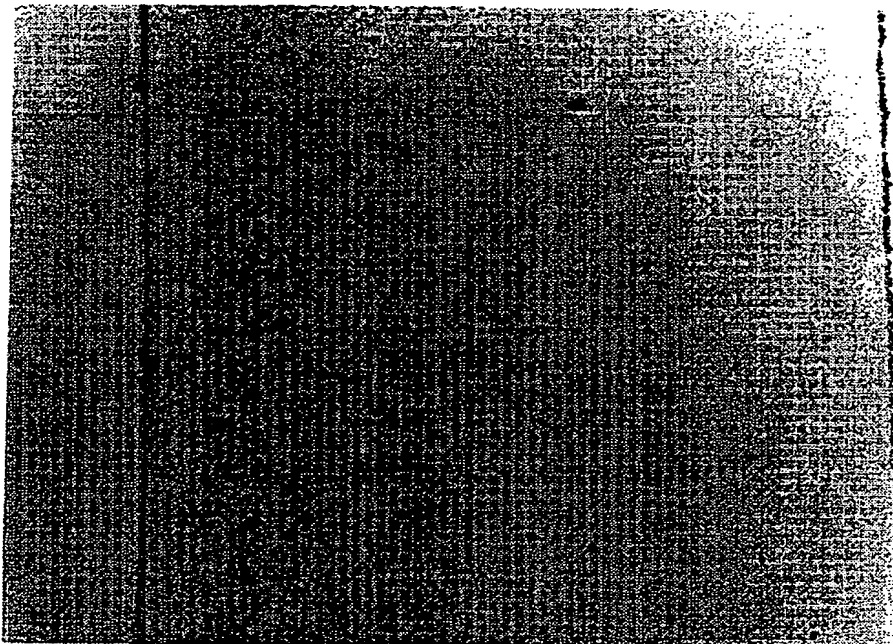
【図2】

図面代用写真



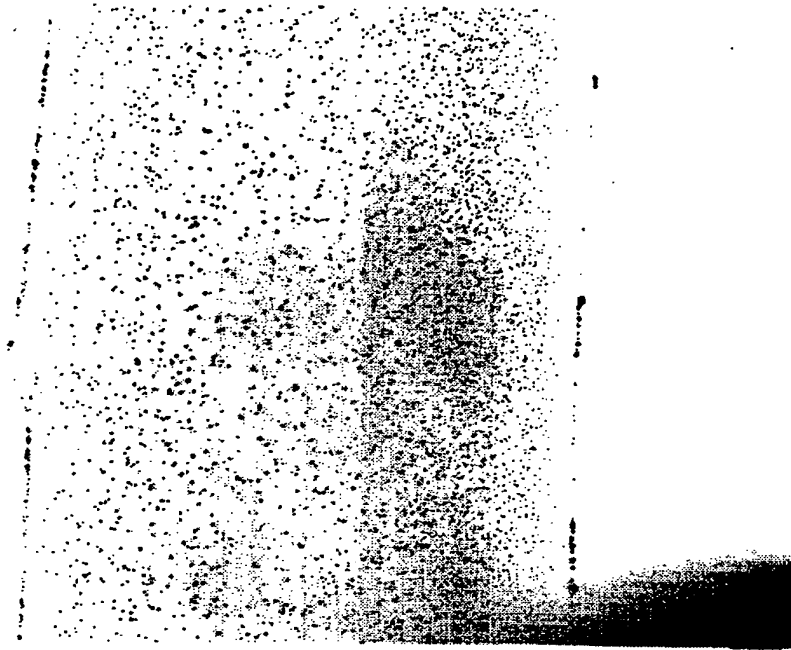
【図3】

図面代用写真

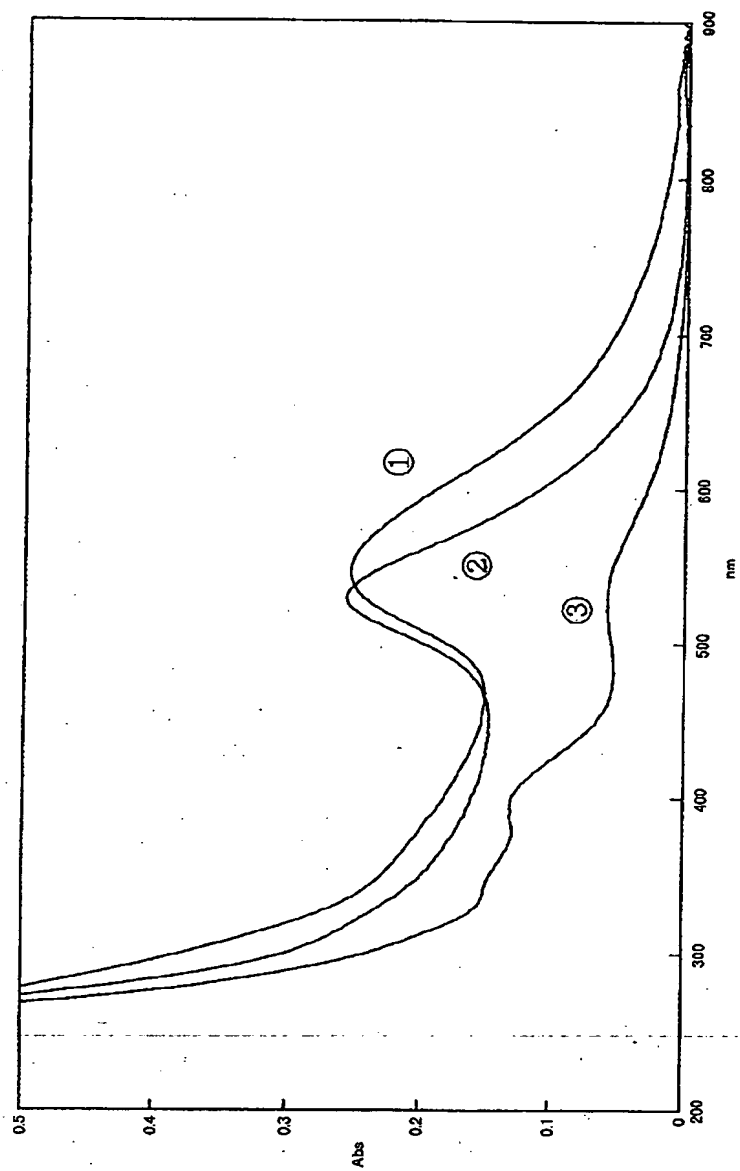


【図4】

図面代用写真



【図6】



【図7】

図面代用写真



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第4区分
 【発行日】平成14年11月8日(2002.11.8)

【公開番号】特開平11-241107
 【公開日】平成11年9月7日(1999.9.7)
 【年通号数】公開特許公報11-2412
 【出願番号】特願平10-319904
 【国際特許分類第7版】

B22F 9/00
 9/24

【F I】

B22F 9/00 B
 9/24 Z

【手続補正書】

【提出日】平成14年8月8日(2002.8.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶液中で、少なくとも1種類又は2種類以上の遷移金属イオンと、エチレン基及び／又はアセチレン基を有する非イオン性界面活性剤とを反応させることを特徴とする金属超微粒子の製法。

【請求項2】 反応がマトリックス中及び／又は該マトリックス表面で行われる請求項1記載の金属超微粒子の製法。

【請求項3】 マトリックスがポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリビニールアルコール、ポリビニルクロライド、フッ素樹脂、セルロース系高分子、ポリ塩化ビニリデン、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、イオン交換樹脂、天然高分子のアルギン酸塩、ヒアルロン酸塩、寒天、及びゼラチンからなる群より選ばれたものを原料として作製された高分子マトリックスである請求項2記載の金属超微粒子の製法。

【請求項4】 マトリックスがシリカ(石英)、ニューガラス、ガラス、ポーラスガラスビーズ、セラミックス、ゼオライト、半導体、陶器、及び粘土からなる群より選ばれたものを原料として作製された無機マトリックスである請求項2記載の金属超微粒子の製法。

【請求項5】 マトリックスが薄膜、ゲル、ゲル膜、ハイドロゲル又はハイドロゲル膜である請求項2～4のいずれか1項記載の金属超微粒子の製法。

【請求項6】 遷移金属イオンがスカンジウム族元素(Sc, Y, La Ac)、チタン族元素(Ti, Zr, Hf)、バナジウム族元素(V, Nb, Ta)、クロム族元素(Cr, Mo, W)、マンガ

ン族元素(Mn, Tc, Re)、鉄族元素(Fe, Ru, Os)、コバルト族元素(Co, Rh, Ir)、ニッケル族元素(Ni, Pd, Pt)、及び銅族元素(Cu, Ag, Au)からなる群より選ばれたものである請求項1～5のいずれか1項記載の金属超微粒子の製法。

【請求項7】 非イオン性界面活性剤がアセチレングリコール系非イオン性界面活性剤である請求項1～6のいずれか1項記載の金属超微粒子の製法。

【請求項8】 溶液中で、少なくとも1種類又は2種類以上の遷移金属イオンと、エチレン基及び／又はアセチレン基を有する非イオン性界面活性剤とを反応させることにより得られる金属超微粒子。

【請求項9】 反応をマトリックス中及び／又は該マトリックス表面で行うことにより得られる請求項8記載の金属超微粒子。

【請求項10】 マトリックスがポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリビニールアルコール、ポリビニルクロライド、フッ素樹脂、セルロース系高分子、ポリ塩化ビニリデン、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、イオン交換樹脂、天然高分子のアルギン酸塩、ヒアルロン酸塩、寒天、及びゼラチンからなる群より選ばれたものを原料として作製された高分子マトリックスである請求項9記載の金属超微粒子。

【請求項11】 マトリックスがシリカ(石英)、ニューガラス、ガラス、ポーラスガラスビーズ、セラミックス、ゼオライト、半導体、陶器、及び粘土からなる群より選ばれたものを原料として作製された無機マトリックスである請求項9記載の金属超微粒子。

【請求項12】 マトリックスが薄膜、ゲル、ゲル膜、ハイドロゲル又はハイドロゲル膜である請求項9～11のいずれか1項記載の金属超微粒子。

【請求項13】 遷移金属イオンがスカンジウム族元素(Sc, Y, La Ac)、チタン族元素(Ti, Zr, Hf)、バナジウム

ム族元素(V, Nb, Ta)、クロム族元素(Cr, Mo, W)、マンガン族元素(Mn, Tc, Re)、鉄族元素(Fe, Ru, Os)、コバルト族元素(Co, Rh, Ir)、ニッケル族元素(Ni, Pd, Pt)、及び銅族元素(Cu, Ag, Au)からなる群より選ばれた請求項 8～12 のいずれか 1 項記載の金属超微粒子。

【請求項 14】 非イオン性界面活性剤がアセチレング

リコール系非イオン性界面活性剤である請求項 8～13 のいずれか 1 項記載の金属超微粒子。

【請求項 15】 得られる金属超微粒子が、マトリックス中及び／又は該マトリックス表面に分散しているものである請求項 9～14 のいずれか 1 項記載の金属超微粒子。